

MACHINE-ASSISTED TRANSLATION (MAT):

(19)【発行国】 日本国特許庁 (J P)	(19)[ISSUING COUNTRY] Japan Patent Office (JP)
(12)【公報種別】 公開特許公報 (A)	(12)[GAZETTE CATEGORY] Laid-open Kokai Patent (A)
(11)【公開番号】 特開平 7 - 3 0 7 1 6 4	(11)[KOKAI NUMBER] Unexamined Japanese Patent (1995-307164) Heisei 7-307164
(43)【公開日】 平成 7 年 (1 9 9 5) 1 1 月 2 1 日	(43)[DATE OF FIRST PUBLICATION] (1995.11.21)
(54)【発明の名称】 リチウムイオン二次電池	(54)[TITLE of the Invention] Rechargeable lithium-ion battery
(51)【国際特許分類第 6 版】 H01M 10/40 Z 4/02 B 4/58	(51)[IPC Int. Cl. 6] H01M 10/40 Z 4/02 B 4/58
【審査請求】 未請求	[REQUEST FOR EXAMINATION] No
【請求項の数】 2	[NUMBER OF CLAIMS] 2
【出願形態】 O L	[FORM of APPLICATION] Electronic
【全頁数】 4	[NUMBER OF PAGES] 4
(21)【出願番号】 特願平 6 - 9 7 2 1 3	(21)[APPLICATION NUMBER] Japanese Patent Application (1994-97213)

Heisei 6-97213

(22) 【出願日】	(22)[DATE OF FILING]
平成6年(1994)5月11日	(1994.5.11)

(71) 【出願人】	(71)[PATENTEE/ASSIGNEE]
------------	-------------------------

【識別番号】	[ID CODE]
000000033	000000033

【氏名又は名称】	[NAME OR APPELLATION]
旭化成工業株式会社	Asahi Kasei Corporation

【住所又は居所】	[ADDRESS or DOMICILE]
大阪府大阪市北区堂島浜1丁目 2番6号	

(72) 【発明者】	(72)[INVENTOR]
------------	----------------

【氏名】	[NAME OR APPELLATION]
中島 孝之	Takayuki Nakajima

【住所又は居所】	[ADDRESS or DOMICILE]
神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目 3番1号 旭化成工業株式会 社内	

(72) 【発明者】	(72)[INVENTOR]
------------	----------------

【氏名】	[NAME OR APPELLATION]
栗林 功	Isao Kuribayashi

【住所又は居所】

東京都千代田区有楽町1丁目1
番2号 旭化成工業株式会社内

[ADDRESS or DOMICILE]

(57) 【要約】

【構成】

負極が含酸素化合物により被覆処理されたメソフェーズピッチ小球体ないしメソフェーズピッチグリーンコークス粉末の熱処理物を含み、正極がリチウムイオンをドーブ・脱ドーブしうるリチウム金属複合酸化物とリチウムマンガン酸化物からなることを特徴とするリチウムイオン二次電池である。

【効果】

含酸素化合物により被覆処理されたメソフェーズピッチ小球体ないしメソフェーズピッチグリーンコークス粉末の熱処理物を含む負極、リチウムイオンをドーブ・脱ドーブしうるリチウム金属複合酸化物とリチウムマンガン酸化物からなる正極を用いることにより、耐過放電特性を改良した高エネルギー密度のリチウムイオン二次電池が得られる。

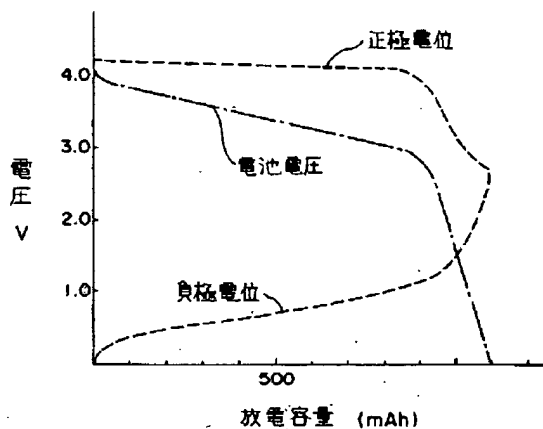
(57)[ABSTRACT of the Disclosure]

[CONSTITUTION]

A negative electrode contains the heat processing thing of a mesophase pitch pellet or mesophase pitch green coke-breeze powder to which coated treatment was carried out with an oxygen-containing compound, and a positive electrode is made of lithium metal complex oxide and the lithium manganese oxide which can carry out a lithium ion the dope * dedope. It is the rechargeable lithium-ion battery characterized by the above-mentioned.

[ADVANTAGE]

The rechargeable lithium-ion battery of the high-energy density which improved the overdischarge-proof property is obtained by using the negative electrode containing the heat processing thing of the mesophase pitch pellet by which coated treatment was carried out with the oxygen-containing compound, or a mesophase pitch green coke-breeze powder, and the positive electrode which is made of lithium metal complex oxide which can carry out a lithium ion the dope * dedope, and a lithium manganese oxide.



Horizontal axis: Discharge capacity

Vertical axis: Voltage

Curves (from top to bottom): positive-electrode electric potential, cell voltage, negative-electrode electric potential

【特許請求の範囲】

[CLAIMS]

【請求項 1】

負極が含酸素化合物により被覆処理されたメソフェーズピッチ小球体ないしメソフェーズピッチグリーンコークス粉末の熱処理物 (A) を含み、正極が、リチウムイオンをドーブ・脱ドーブしうるリチウム金属複合酸化物 (B) とリチウムマンガノ酸化物 (C) からなることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

[CLAIM 1]

A rechargeable lithium-ion battery, in which a negative electrode contains heat processing thing (A) of the mesophase pitch pellet or mesophase pitch green coke-breeze powder to which coated treatment was carried out with an oxygen-containing compound, and a positive electrode is made of lithium metal complex oxide (B) and lithium manganese oxide (C) which can dope * dedope a lithium ion.

【請求項 2】

熱処理物 (A) が、真密度 ρ (g / cm^3) が $1.7 \leq \rho \leq 2$.

[CLAIM 2]

A rechargeable lithium-ion battery of Claim 1, in which heat processing thing (A)

1、結晶子厚み L_c が0.8 nmから10 nm、炭素層間距離 d_{002} が0.35 nmから0.37 nmの範囲にあり、リチウム金属複合酸化物(B)が、コバルト、ニッケルの少なくとも1種からなり、リチウムマンガン酸化物(C)がリチウム参照極からの電位で、2.1 Vから2.9 Vを有し、(A) 100重量部に対して(B) 270から370重量部と(C) 10から70重量部からなることを特徴とする請求項1記載のリチウムイオン二次電池。

True density (ρ) (g/cm^3) is 1.7 IS_LESS_THAN_OR_EQUAL_TO (ρ) IS_LESS_THAN_OR_EQUAL_TO 2.1, the microcrystal thickness L_c is 0.8 nm to 10 nm, carbon intercalation distance d_{002} is in the range of 0.35 to 0.37 nm. Lithium metal complex oxide (B) is made of at least 1 type of cobalt and nickel, with the electric potential from a lithium reference pole, lithium manganese oxide (C) has 2.1V to 2.9V, (A) It is made of (C)10 to (B)270 to 370 weight-parts, and 70 weight-parts to 100 weight-parts.

【発明の詳細な説明】

[DETAILED DESCRIPTION of the INVENTION]

【0001】

[0001]

【産業上の利用分野】

[INDUSTRIAL APPLICATION]

本発明は、リチウムイオン二次電池の耐過放電特性の改良に関する。

This invention relates to improvement of the overdischarge-proof property of a rechargeable lithium-ion battery.

【0002】

[0002]

【従来技術】

[PRIOR ART]

近年、リチウムイオン二次電池は、小型化・軽量化を図りうる高エネルギー密度を有する蓄電池であり、一体型ビデオカメラ、

In recent years, a rechargeable lithium-ion battery is an accumulator which has the high-energy density which can attain a reduction-in-size * weight reduction.

CDプレーヤー、MDプレーヤー、パソコン、携帯情報端末機、携帯電話等のコードレスの携帯型電子機器用電源として注目されている。一般に、リチウムイオン二次電池の負極には、石油ピッチコークスまたは石炭ピッチコークス等の炭素質材料粉末が用いられ、正極には、 LiCoO_2 または LiNiO_2 が用いられている。負極の集電体として銅箔が用いられている。しかしながら、所定の電池電圧でカットオフしても、電子スイッチで $1\text{ }\mu\text{A}$ 以下の漏れ電流にしておかなければ、放置により過放電となる。過放電により電池電圧が 0 V 付近まで低下すると負極の電位が上昇し、負極集電体として用いられている銅が溶出することになり、電池特性が著しく劣化する。従来のリチウムイオン二次電池では、このような過放電状態にならないように制御回路を付加する必要がある、簡便に取り扱えない欠点を有する。

It is observed as an electric power unit for portable electronic devices of cordless, such as integrated video camera and CD player, MD player, a personal computer, a portable information data terminal, and a mobile telephone.

Generally, carbonaceous material powder, such as a petroleum pitch coke or a coal pitch coke, is used for the negative electrode of a rechargeable lithium-ion battery, LiCoO_2 or LiNiO_2 is used for the positive electrode.

Copper foil is used as a collector of a negative electrode.

However, if it is not made the leakage current of 1 or less μA by the electronic switch even if it carries out a cut-off by the predetermined cell voltage, it becomes an overdischarge by neglect.

If a cell voltage falls up to the 0V neighborhood by the overdischarge, the electric potential of a negative electrode will rise, the copper used as a negative-electrode collector will elute, a battery property deteriorates remarkably.

In the conventional rechargeable lithium-ion battery, so as that it may not be in such an overdischarge state, it is necessary to add a control circuit.

It is dealt with easily and has the fault which is not made.

【0003】

[0003]

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、高放電容量を保持し

[PROBLEM to be solved by the Invention]

This invention aims at improving an overdischarge-proof property, after maintaining

た上で耐過放電特性を改良することを目的とし、高エネルギー密度のリチウムイオン二次電池を提供する。

a high discharge capacity, the rechargeable lithium-ion battery of a high-energy density is provided.

【0004】

[0004]

【課題を解決するための手段】

本発明は、前記目的を達成するために、負極が主として含酸素化合物により被覆処理されたメソフェーズピッチ小球体ないしメソフェーズピッチグリーンコークス粉末の熱処理物からなり、正極が主としてリチウムイオンをドーブ・脱ドーブしうるリチウム金属複合酸化物とリチウムマンガン酸化物からなるリチウムイオン二次電池である。

[MEANS to solve the Problem]

In order that this invention may attain said objective, a negative electrode is made of a heat processing thing of the mesophase pitch pellet by which coated treatment was carried out mainly with the oxygen-containing compound, or a mesophase pitch green coke-breeze powder, a positive electrode is the rechargeable lithium-ion battery which is made of lithium metal complex oxide which can be carried out, and a lithium manganese oxide the dope * dedope mainly about a lithium ion.

【0005】

[0005]

本発明の負極活物質は、メソフェーズピッチ小球体ないし粉砕されたメソフェーズピッチグリーンコークス粉末の表面に含酸素化合物を被覆処理された後に熱処理された炭素質材料を含む。例えば、ナフサ分解、原油分解、石炭の熱分解、アスファルト分解等により得られるタールピッチを300℃から500℃に加熱した際に生成するメソフェーズピッチ小球体を遠心分離したもの、あるいは小球体が更に融合した塊状物を分離

The negative-electrode active material of this invention contains the carbonaceous material heat-processed after carrying out coated treatment of the oxygen-containing compound on the surface of a mesophase pitch pellet or the ground mesophase pitch green coke-breeze powder.

For example, the thing which centrifuged the mesophase pitch pellet generated when the tar pitch obtained by a naphtha cracking, a crude oil cracking, thermal decomposition of coal, and asphalt degradation etc. was heated from 300 degrees C to 500 degrees C, or a pellet separates the lump united further, the ground

し、粉碎したグリーンコークス粉末をフェノール樹脂、フラン樹脂、フルフリルアルコール等の含酸素化合物で被覆し、800℃から1300℃、好ましくは900℃から1200℃で不活性ガス雰囲気下で熱処理することにより得られる。

【0006】

被覆処理の方法として、乾式、湿式いずれの方法も用いることができ、例えば、ハイブリタイザーを用いる高速気流衝撃法による乾式法や、含酸素化合物を媒体に溶解させた溶液に原料粉を分散させ、媒体を蒸発させて乾燥する湿式法などが挙げられるが、特にこれらの方法に限定されるものではない。本発明の熱処理物(A)は、真密度 ρ (g/cm^3) が $1.7 \leq \rho \leq 2.1$ 、結晶子厚み L_c が 0.8 nm から 10 nm、炭素層間距離 d_{002} が 0.35 nm から 0.37 nm の範囲にあることが好ましい。本発明の熱処理物の物性を表すパラメータである真密度 ρ 、結晶子厚み L_c 、及び炭素層間距離 d_{002} が上記範囲をはずれると、高放電容量を保持したまま過放電に耐える二次電池とはなりにくい。

green coke-breeze powder is coated with oxygen-containing compounds, such as a phenol resin, a furanformaldehyde resin, and furfuryl alcohol, from 800 degrees C to 1300 degrees C

It is obtained by preferably heat-processing in inert-gas atmosphere by 900 to 1200 degrees C.

[0006]

As the method of coated treatment, a dry type and a wet any method can also be used, for example, a dry process by the high-speed air-current impact method using a hybridizer and the solution made to dissolve an oxygen-containing compound in a medium are made to disperse raw material powder.

The wet method which a medium is evaporated and is dried is mentioned.

However, it is not limited to in particular these methods.

Heat processing thing (A) of this invention, it is desirable that

True density (ρ) (g/cm^3) is in the range of 1.7 IS_LESS_THAN_OR_EQUAL_TO (ρ) IS_LESS_THAN_OR_EQUAL_TO 2.1, the microcrystal thickness L_c is in the range of 0.8 nm to 10 nm, carbon intercalation distance d_{002} is in the range of 0.35 nm to 0.37 nm.

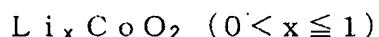
If the true density (ρ) which is a parameter showing the physical property of the heat processing thing of this invention, the microcrystal thickness L_c , and carbon intercalation distance d_{002} separate from the above-mentioned range, it will be hard to



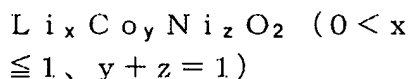
become the secondary cell which bears an overdischarge, with a high discharge capacity maintained.

【0007】

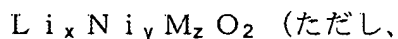
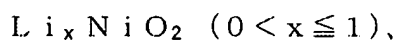
該炭素質材料に必要あれば、リチウムイオンをドーブ・脱ドーブしうるコークス、低結晶性あるいは非晶質炭素により被覆されたグラファイトグラファイトを加えて用いることもできる。また必要とあれば、活物質粒子間の導電助剤として、グラファイト、カーボンブラック等を添加して用いることもできる。本発明の正極活物質であるリチウムイオンをドーブ・脱ドーブしうるリチウム金属複合酸化物は、リチウムを参照電極(0V)とした電位が3V以上のものであればよい。例えば、リチウムコバルト酸化物:



$\text{Li}_x \text{Co}_y \text{M}_z \text{O}_2$ (ただし、MはAl、In、Sn、Zr、Mn、Tiの中から選ばれた少なくとも1種の金属を表し、x、y、zは各々 $0 < x \leq 1$ 、 $0.85 \leq y \leq 0.99$ 、 $0.002 \leq z \leq 0.15$ の数を表す。)



リチウムニッケル酸化物:



[0007]

If necessary for this carbonaceous material, the graphite coated with the coke, low crystallinity, or amorphous carbon which can carry out a lithium ion the dope * dedope can also be added and used.

Moreover, if it is with the need, a graphite, carbon black, etc. can also be added and used as a conductive support agent between active-material grains.

The electric potential to which lithium metal complex oxide which can be carried out made lithium the reference electrode (0V) should just be more than 3V the dope * dedope about the lithium ion which is the positive electrode active material of this invention.

For example, lithium cobalt oxide:



IS_LESS_THAN_OR_EQUAL_TO 1)



(Correcting and M expressing at least 1 type of metal chosen from Al, In, Sn, Zr, Mn, and Ti.)

X, and y and z are $0 < x$

IS_LESS_THAN_OR_EQUAL_TO 1.1 and 0.85

IS_LESS_THAN_OR_EQUAL_TO y

IS_LESS_THAN_OR_EQUAL_TO 0.99

respectively. The number of 0.002

IS_LESS_THAN_OR_EQUAL_TO z

IS_LESS_THAN_OR_EQUAL_TO 0.15 is

expressed.



IS_LESS_THAN_OR_EQUAL_TO 1, $y+z=1$)

Mは、Mn、Fe、Ti、Coの中から選ばれた少なくとも1種の金属を表し、x、y、zは、各々 $0 < x \leq 1$ 、 $0.85 \leq Y \leq 0.95$ 、 $0.05 \leq z \leq 0.15$ の数を表す。)などが挙げられる。

Lithium nickel oxide :

$\text{Li}_x \text{NiO}_2$ (0 < x

IS_LESS_THAN_OR_EQUAL_TO 1), $\text{Li}_x \text{Ni}_y \text{M}_z \text{O}_2$

(Correcting and M expressing at least 1 type of metal chosen from Mn, Fe, Ti, and Co.)

X, y and z, respectively, 0 < x the number of IS_LESS_THAN_OR_EQUAL_TO 1, 0.85 IS_LESS_THAN_OR_EQUAL_TO Y IS_LESS_THAN_OR_EQUAL_TO 0.95, and 0.05 IS_LESS_THAN_OR_EQUAL_TO z IS_LESS_THAN_OR_EQUAL_TO 0.15 is expressed. etc. are mentioned.

【0008】

本発明のもう一つの正極活物質であるリチウムイオンをドーブ・脱ドーブしうるリチウムマンガニ酸化物は、リチウムを参照極からの電位、即ち、金属リチウムの酸化還元電位を0Vと基準にした電位が少なくとも2.1Vから2.9Vの電位を有するものであればよい。例えば、 $\text{Li}_x \text{MnO}_2$ ($0 < x \leq 1$)、 $\text{Li}_x \text{Mn}_2 \text{O}_4$ ($0.5 \leq x < 2$)、 $\text{Li}_x \text{MnO}_3$ ($0 < x \leq 1$)、 $\text{LiCo}_x \text{Mn}_{2-x} \text{O}_4$ ($0 < x \leq 0.2$) 等がある。

[0008]

The lithium manganese oxide which can carry out the lithium ion which is the another positive electrode active material of this invention the dope * dedope is an electric potential from a reference pole about lithium, namely, the electric potential which made the oxidation-reduction potential of metal lithium 0V and a reference standard should just have the electric potential of 2.1V to 2.9V at least.

For example, $\text{Li}_x \text{MnO}_2$ (0 < x IS_LESS_THAN_OR_EQUAL_TO 1), $\text{Li}_x \text{Mn}_2 \text{O}_4$ (0.5 IS_LESS_THAN_OR_EQUAL_TO x < 2) and

$\text{Li}_x \text{MnO}_3$ (0 < x IS_LESS_THAN_OR_EQUAL_TO 1) and There is $\text{LiCo}_x \text{Mn}_{2-x} \text{O}_4$ (0 < x IS_LESS_THAN_OR_EQUAL_TO 0.2) etc.

【0009】

本発明の負極と組み合わせる正極の量は、前記負極 (A) 10

[0009]

The amount of the positive electrode combined with the negative electrode of this invention, as

0重量部に対して、リチウムイオンをドーブ・脱ドーブしうるリチウム金属複合酸化物(B)270重量部から370重量部、リチウムマンガン酸化物(C)10から70重量部で用いられる。リチウムイオンをドーブ・脱ドーブしうるリチウム金属複合酸化物(B)が270重量部未満では、正極より放出され充電に用いられるリチウムイオンの量が少なくなり、高容量の電池とはならず、370重量部より多いと、負極側が過充電となり、金属Liの析出が起こり、電池特性が劣化する。また、リチウムマンガン酸化物(C)が10重量部より少ないと、過放電の耐性機能が発現せず、70重量部より多いと、急速充電性が損なわれ、電池容量を大きくすることができない。

opposed to 100 weight-parts of said negative-electrode (A), it is used by 70 weight-parts from 370 weight-parts and lithium manganese oxide (C) 10 from 270 weight-parts of lithium metal complex oxide (B) which can carry out a lithium ion the dope * dedope.

If lithium metal complex oxide (B) which can carry out a lithium ion the dope * dedope is less than 270 weight-parts, the amount of the lithium ion which is discharged from a positive electrode and used for charging decreases, it does not become the battery of high capacitance/volume but more than 370 weight-parts and a negative-electrode side are overcharged, precipitate of metal Li takes place and a battery property deteriorates.

Moreover, if there is less lithium manganese oxide (C) than 10 weight-parts, the resistant function of an overdischarge will not express but more than 70 weight-parts and quick-charge property will be impaired, battery capacity cannot be enlarged.

【0010】

本発明に用いられる非水系電解液の電解質としては、例えば、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 Li_xPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 等のリチウム塩のいずれか一種または2種以上を混合したものが使用できる。また、前記電解液の溶媒としては、例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート

[0010]

As the electrolyte of non-aqueous electrolyte used for this invention, for example, what mixed any of the lithium salt of LiClO_4 , LiAsF_6 , Li_xPF_6 , LiBF_4 , $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$, and $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ etc., 1 type, or 2 or more types can be used.

Moreover, as a solvent of said electrolyte, for example

It can use anything that mixed any 1 kind, or 2 or more kinds of

Propylene carbonate, ethylene carbonate, dimethyl carbonate, diethyl carbonate, 1, 2 dimethoxyethane, 1,2- diethoxy ethane,

ト、1, 2ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、γ-ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピオニトリル、ギ酸メチル、ギ酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸ヘキシル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸ブチル、プロピオン酸ヘキシル、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリエチルヘキシル、リン酸トリオクチル、リン酸トリラウリル等のいずれか1種または2種以上を混合したものが使用出来る。

(gamma)- butyrolactone, tetrahydrofuran, 2-methyl-tetra hydrofuran, 1,3-dioxolane, sulfolane, amethyl sulfolane, acetonitrile, propionitrile, methyl formate, ethyl formate, methyl acetate, ethyl acetate, butyl acetate, acetic-acid hexyl, methyl propionate, ethylpropionate, butyl propionate, propionic-acid hexyl, trimethyl phosphate, phosphoric acid triethyl, phosphoric acid triethyl hexyl, phosphoric acid trioctyl, phosphoric acid tri lauryl, etc.

【0011】

本発明に用いるセパレータとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンの微多孔膜の一種の単独膜あるいはそれらの一種または2種以上の貼り合わせ膜を使用できる。また、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、セルロース等の不織布も単独であるいは上記多孔膜と組み合わせて使用できる。

[0011]

As a separator used for this invention, a kind of films of the fine porous film of polyolefin, such as polyethylene and a polypropylene, by itself, those 1 type, or a 2 or more types of bonding film can be used.

Moreover, there are also nonwoven fabrics, such as polyolefin, polyester, polyamide, a polyimide, and a cellulose, independently, it can be used combining the above-mentioned porous film.

【0012】

本発明のリチウムイオン二次電池を構成するに当たり、活物質

[0012]

In comprising the rechargeable lithium-ion battery of this invention, an active-material grain

粒子をバインダーを用いて集電体に接合し、セパレータを介してあるいは、Liイオン伝導性の固体電解質を介して正、負の電極とする。集電体、バインダー、セパレータ、固体電解質は特に限定されるものではないが、正極の集電体には、アルミニウム、ニッケル、ステンレススチールの金属箔、網状体、金属多孔体等の $1\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ の厚みのものが用いられる。

【0013】

正極、負極をそれぞれ製造するに当たり、

- (1)活物質粒子とバインダーを混合し、そのまま圧縮成形する。
- (2)有機溶剤にバインダーと活物質粒子を分散した後、塗工乾燥し、更に必要あればプレスする。
- (3)バインダーと活物質粒子とを水に分散した後、塗工、乾燥し、更に必要あればプレスする。これら(1)～(3)のいずれの方法でもよい。また、予め活物質粒子を混合したうえで、上記(1)～(3)の方法で製造しても良い。

【0014】

本発明のリチウムイオン二次電池においては、外装材に、ステンレススチール、ニッケルめっきスチール、アルミニウム等の金属を用いて、その形状は円筒

is joined to a collector using a binder.

It considers as positive and a negative electrode through Li ion conductive solid electrolyte through a separator.

A collector, a binder, a separator, and in particular a solid electrolyte are not limited.

However, a thing with a thickness of 1 micrometer - 50 micrometer, such as an aluminium, nickel, a metallic foil of a stainless steel, a net-like form, and a metal porous substance, is used for the collector of a positive electrode.

[0013]

In manufacturing a positive electrode and a negative electrode, respectively, (1) Mixing a binder with an active-material grain, it presses then.

(2) After dispersing a binder and an active-material grain to the organic solvent, carrying out coating drying, furthermore, if necessary, it presses.

(3) Coat and drying, after dispersing a binder and an active-material grain in water, furthermore, if necessary, a press is carried out. The any method of these (1)-(3) is also good. Moreover, after mixing an active-material grain beforehand, it may manufacture by the method of said (1)-(3).

[0014]

In the rechargeable lithium-ion battery of this invention, metals, such as a stainless steel, nickel-plating steel, and an aluminium, are used for coverings, and the shape is made to cylindrical, a sheet form, and the desired

形、シート形、角形等の任意の形状にできる。本発明のリチウムイオン二次電池は、対リチウム電極電位、2.8Vまでリチウムイオンを吸蔵しうるかつ高放電電氣量を有するメソフェーズピッチ粒子の表面を含酸素有機物により被覆・処理された物の熱処理物を負極に用い、正極には電池放電時、正極にリチウムイオンが戻る際に、通常の電子機器の使用条件、すなわち、電極の電流密度に換算して1～3mA/cm²の高率放電では、コバルトないしニッケル系のリチウム複合酸化物が主として働き、スイッチオフ後の電子回路に流れる微弱な漏れ電流による低率放電では、1～100μA/cm²の電流密度であり、リチウムマンガン酸化物にもドーピングされ、正極の電位が下がり、銅の溶出電位以下のところで、上がってくる負極と同一の電位となり、電池電圧が0Vとなる。従って、電池電圧が0Vと過放電になっても、集電体の銅の溶出を防止することができ、充電すれば元の電池性能を示す。耐過放電性の優れた電池となる。

shapes of square etc.

The rechargeable lithium-ion battery of this invention, a lithium ion may be occluded to the electrode potential for lithium, and 2.8V.

And the heat processing thing of which coated treatment was done with the oxygen-containing organic substance in the surface of the mesophase pitch grain which has a high discharge quantity of electricity is used for a negative electrode, when a lithium ion returns to a positive electrode at a positive electrode at the time of battery discharge, it is the service condition of a normal electronic equipment, that is, by 1 - 3mA/cm² high discharge, it is calculated as the current density of an electrode, lithium complex oxide of cobalt or nickel-based is mainly role, by the low rate discharge by the feeble leakage current which flows to the electronic circuit after switch-off, it is 1 - 100 micronA/cm² current density.

A lithium manganese oxide also dopes, the electric potential of a positive electrode falls and it becomes an electric potential of the same as the negative electrode which is below a copper elution electric potential and which goes up by the way, a cell voltage is set to 0V.

Therefore, even if a cell voltage becomes 0V and an overdischarge, an elution of the copper of a collector can be prevented, and if it charges, an original battery property will be shown.

It becomes the battery by which overdischarge-proof property was excellent.

【0015】

[0015]

【実施例】

以下に、本発明の実施例を説明する。但し、以下に示す実施例は、本発明の技術思想を具現化するための例示であって、本発明のリチウムイオン二次電池は下記の形状、構造、部材に限定されるものではない。

[EXAMPLES]

Below, the Example of this invention is demonstrated.

However, the Example shown below is the illustration for embodying the technical thought of this invention, comprised such that the rechargeable lithium-ion battery of this invention is not limited to the following shape, structure, and a member.

【0016】**[0016]****【実施例1】**

負極は、メソフェーズピッチ小球体表面にフェノール樹脂を被覆した後、熱処理された、不定形のカーボン粒子をバインダーを用いて銅箔に塗工し、プレス圧縮する。正極は、リチウムコバルト錫酸化物と $\text{Li}_{1.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$ と $\text{Li}_{0.9}\text{MnO}_3$ のリチウムマンガン酸化物とアセチレンブラック、黒鉛微粉の導電助剤をバインダーでアルミニウム箔に塗工し、圧縮プレスする。

[EXAMPLE 1]

After the negative electrode coated the phenol resin on the mesophase pitch pellet surface, the heat-processed amorphous carbon grain is coated to copper foil using a binder, press compression is carried out.

A positive electrode coats the conductive support agent of a lithium cobalt tin oxide, $\text{Li}_{1.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$, a $\text{Li}_{0.9}\text{MnO}_3$ lithium manganese oxide, acetylene black, and a graphite particle to an aluminium foil with a binder, a compression press is carried out.

【0017】

セパレータには、ポリエチレン微多孔膜を用いる。電解液は四フッ化ホウ酸リチウム (LiBF_4) の1モルをプロピレンカーボネート：エチレンカーボネート：γ-ブチロラクトンの容積比率25：25：50%の混

[0017]

A polyethylene fine porous film is used for a separator.

The electrolyte used something that dissolved 1 mol of lithium-tetrafluoroborate (LiBF_4) into a mixed solvent with a volume-ratio ratio of 25:25:50 % propylene carbonate: ethylene carbonate: (gamma)- butyrolactone



合溶媒に溶解したものを用いる。これ等を用いて電極とセパレータをスパイラル状に捲回した後、扁平状にし、厚み8.6 mm、幅34 mm、長さ48 mmのプリズムサイズのリチウムイオン二次電池を組み立てる。700 mAで4.20 Vまで充電を行い、350 mAで2.7 Vまで放電する。初回の放電容量は938 mAhである。なお、負極活物質100重量部に対して正極のリチウムコバルト錫複合酸化物は310重量部、 $\text{Li}_{1.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$ は42重量部、 $\text{Li}_{0.9}\text{MnO}_3$ は5重量部にする。

【0018】

【比較例1】

負極は、ピッチコークス粉末を実施例と同一のバインダーと共に銅箔に塗工し、プレス圧縮する。正極は、リチウムコバルト錫複合酸化物($\text{LiCo}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$)とアセチレンブラック、黒鉛微粉の導電助剤をバインダーでアルミニウム箔に塗工し、圧縮プレスする。

【0019】

700 mAで4.20 Vまで充電を行い、2.7 Vまで放電する。初回の放電容量は、780

It is made flat-shape after carrying out the winding of the separator to an electrode spirally using this etc., the rechargeable lithium-ion battery of the thickness of 8.6 mm, a width of 34 mm, and the prism size of length 48 mm is assembled.

It charges to 4.20V by 700mA, and discharges to 2.7V by 350mA.

First-time discharge capacities are 938 mAh(s). In addition, in lithium cobalt tin complex oxide of a positive electrode, 310 weight-parts and $\text{Li}_{1.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$ make 42 weight-parts and $\text{Li}_{0.9}\text{MnO}_3$ 5 weight-parts to 100 weight-parts of negative-electrode active materials.

[0018]

[COMPARATIVE EXAMPLE 1]

A negative electrode coats pitch coke powder to copper foil with the binder of the same as an Example, press compression is carried out.

A positive electrode coats the conductive support agent of lithium cobalt tin complex oxide ($\text{LiCo}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$, acetylene black, and a graphite particle to an aluminium foil with a binder, a compression press is carried out.

[0019]

By 700mA, it charges to 4.20V and discharges to 2.7V.

A first-time discharge capacity is 780 mAh.

mAhである。図1に実施例の電池、図2に比較例の電池のそれぞれ、初回の放電と過放電の際の参照リチウム電位に対する電圧を示す。

It is the battery of the Example to FIG. 1, the battery of Comparative Example of Fig2

The voltage with respect to the reference lithium electric potential in the case of first-time discharge and an overdischarge is shown.

【0020】

[0020]

【発明の効果】

本発明によれば、含酸素化合物により被覆処理されたメソフェーズピッチ小球体ないしメソフェーズピッチグリーンコークス粉末の熱処理物を含む負極、リチウムイオンをドーブ・脱ドーブしうるリチウム金属複合酸化物とリチウムマンガン酸化物からなる正極を用いることにより、耐過放電特性を改良した高エネルギー密度のリチウムイオン二次電池が得られる。

[ADVANTAGE of the Invention]

According to this invention, the rechargeable lithium-ion battery of the high-energy density which improved the overdischarge-proof property is obtained by using the negative electrode containing the heat processing thing of the mesophase pitch pellet by which coated treatment was carried out with the oxygen-containing compound, or a mesophase pitch green coke-breeze powder, and the positive electrode which is made of lithium metal complex oxide which can carry out a lithium ion the dope * dedope, and a lithium manganese oxide.

【図面の簡単な説明】

[BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS]

【図1】

図1は、実施例のリチウムイオン二次電池の放電特性を示すグラフである。

[FIG. 1]

FIG. 1 is a graph which shows the discharge property of the rechargeable lithium-ion battery of an Example.

【図2】

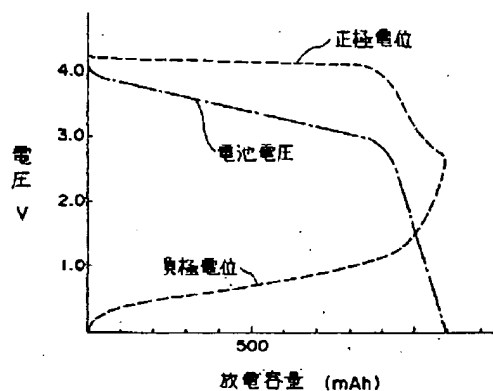
図2は、比較例の従来のリチウムイオン二次電池の放電特性を示すグラフである。

[FIG. 2]

FIG. 2 is a graph which shows the discharge property of the conventional rechargeable lithium-ion battery of Comparative Example.

【図 1】

[FIG. 1]



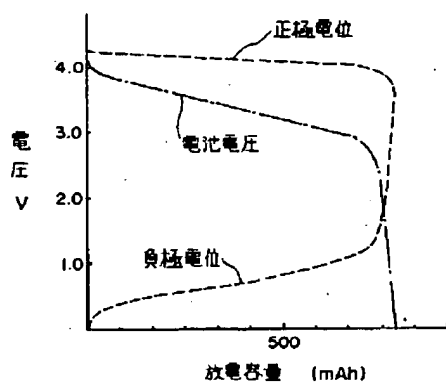
Horizontal axis: Discharge capacity

Vertical axis: Voltage

Curves (from top to bottom): positive-electrode electric potential, cell voltage, negative-electrode electric potential

【図 2】

[FIG. 2]



Horizontal axis: Discharge capacity

Vertical axis: Voltage

Curves (from top to bottom): positive-electrode electric potential, cell voltage, negative-electrode electric potential



DERWENT TERMS AND CONDITIONS

Derwent shall not in any circumstances be liable or responsible for the completeness or accuracy of any Derwent translation and will not be liable for any direct, indirect, consequential or economic loss or loss of profit resulting directly or indirectly from the use of any translation by any customer.

Derwent Information Ltd. is part of The Thomson Corporation

Please visit our home page:

["WWW.DERWENT.CO.UK"](http://WWW.DERWENT.CO.UK) (English)

["WWW.DERWENT.CO.JP"](http://WWW.DERWENT.CO.JP) (Japanese)

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07307164 A**

(43) Date of publication of application: **21 . 11 . 95**

(51) Int. Cl. **H01M 10/40**
H01M 4/02
H01M 4/58

(21) Application number: **06097213**

(22) Date of filing: **11 . 05 . 94**

(71) Applicant: **ASAHI CHEM IND CO LTD**

(72) Inventor: **NAKAJIMA TAKAYUKI**
KURIBAYASHI ISAO

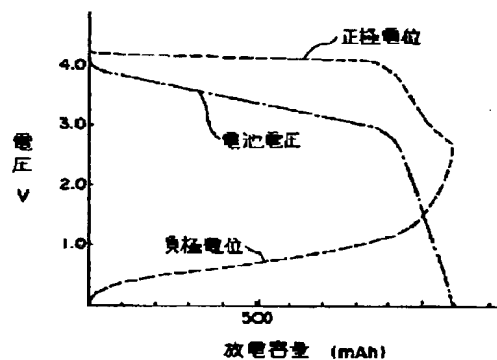
(54) **LITHIUM ION SECONDARY BATTERY**

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a lithium ion secondary battery with improved overdischarge resistance and high energy density.

CONSTITUTION: A negative electrode contains heat treated meso-phase pitch spherules or meso-phase pitch green coke powder, covered with an oxygen- containing compound, and a positive electrode comprises a lithium composite oxide and a lithium manganese oxide, capable of doping/undoping lithium ions.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-307164

(43)公開日 平成7年(1995)11月21日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 10/40	Z			
4/02	B			
4/58				

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平6-97213

(22)出願日 平成6年(1994)5月11日

(71)出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72)発明者 中島 孝之

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(72)発明者 栗林 功

東京都千代田区有楽町1丁目1番2号 旭

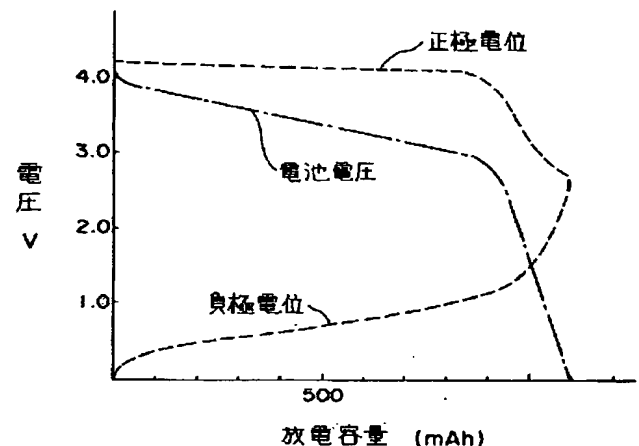
化成工業株式会社内

(54)【発明の名称】 リチウムイオン二次電池

(57)【要約】

【構成】 負極が含酸素化合物により被覆処理されたメソフェーズピッチ小球体ないしメソフェーズピッチグリーンコークス粉末の熱処理物を含み、正極がリチウムイオンをドーブ・脱ドーブしうるリチウム金属複合酸化物とリチウムマンガン酸化物からなることを特徴とするリチウムイオン二次電池である。

【効果】 含酸素化合物により被覆処理されたメソフェーズピッチ小球体ないしメソフェーズピッチグリーンコークス粉末の熱処理物を含む負極、リチウムイオンをドーブ・脱ドーブしうるリチウム金属複合酸化物とリチウムマンガン酸化物からなる正極を用いることにより、耐過放電特性を改良した高エネルギー密度のリチウムイオン二次電池が得られる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 負極が含酸素化合物により被覆処理されたメソフェーズピッチ小球体ないしメソフェーズピッチグリーンコークス粉末の熱処理物 (A) を含み、正極が、リチウムイオンをドーブ・脱ドーブしうるリチウム金属複合酸化物 (B) とリチウムマンガン酸化物 (C) からなることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【請求項 2】 熱処理物 (A) が、真密度 ρ (g/cm^3) が $1.7 \leq \rho \leq 2.1$ 、結晶子厚み L_c が 0.8 nm から 10 nm 、炭素層間距離 d_{002} が 0.35 nm から 0.37 nm の範囲にあり、リチウム金属複合酸化物 (B) が、コバルト、ニッケルの少なくとも 1 種からなり、リチウムマンガン酸化物 (C) がリチウム参照極からの電位で、 2.1 V から 2.9 V を有し、(A) 100 重量部に対して (B) 270 から 370 重量部と (C) 10 から 70 重量部からなることを特徴とする請求項 1 記載のリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、リチウムイオン二次電池の耐過放電特性の改良に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、リチウムイオン二次電池は、小型化・軽量化を図りうる高エネルギー密度を有する蓄電池であり、一体型ビデオカメラ、CD プレーヤー、MD プレーヤー、パソコン、携帯情報データ端末機、携帯電話等のコードレスの携帯型電子機器用電源として注目されている。一般に、リチウムイオン二次電池の負極には、石油ピッチコークスまたは石炭ピッチコークス等の炭素質材料粉末が用いられ、正極には、 LiCoO_2 または LiNiO_2 が用いられている。負極の集電体として銅箔が用いられている。しかしながら、所定の電池電圧でカットオフしても、電子スイッチで $1 \mu\text{A}$ 以下の漏れ電流にしておかなければ、放置により過放電となる。過放電により電池電圧が 0 V 付近まで低下すると負極の電位が上昇し、負極集電体として用いられている銅が溶出することになり、電池特性が著しく劣化する。従来のリチウムイオン二次電池では、このような過放電状態にならないように制御回路を付加する必要があるが、簡便に取り扱できない欠点を有する。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、高放電容量を保持した上で耐過放電特性を改良することを目的とし、高エネルギー密度のリチウムイオン二次電池を提供する。

【0004】

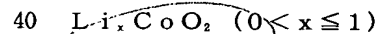
【課題を解決するための手段】 本発明は、前記目的を達成するために、負極が主として含酸素化合物により被覆処理されたメソフェーズピッチ小球体ないしメソフェーズピッチグリーンコークス粉末の熱処理物からなり、正

極が主としてリチウムイオンをドーブ・脱ドーブしうるリチウム金属複合酸化物とリチウムマンガン酸化物からなるリチウムイオン二次電池である。

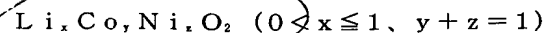
【0005】 本発明の負極活物質は、メソフェーズピッチ小球体ないし粉碎されたメソフェーズピッチグリーンコークス粉末の表面に含酸素化合物を被覆処理された後に熱処理された炭素質材料を含む。例えば、ナフサ分解、原油分解、石炭の熱分解、アスファルト分解等により得られるタールピッチを 300°C から 500°C に加熱した際に生成するメソフェーズピッチ小球体を遠心分離したもの、あるいは小球体が更に融合した塊状物を分離し、粉碎したグリーンコークス粉末をフェノール樹脂、フラン樹脂、フルフリルアルコール等の含酸素化合物で被覆し、 800°C から 1300°C 、好ましくは 900°C から 1200°C で不活性ガス雰囲気下で熱処理することにより得られる。

【0006】 被覆処理の方法として、乾式、湿式いずれの方法も用いることができ、例えば、ハイブリタイザーを用いる高速気流衝撃法による乾式法や、含酸素化合物を媒体に溶解させた溶液に原料粉を分散させ、媒体を蒸発させて乾燥する湿式法などが挙げられるが、特にこれらの方法に限定されるものではない。本発明の熱処理物 (A) は、真密度 ρ (g/cm^3) が $1.7 \leq \rho \leq 2.1$ 、結晶子厚み L_c が 0.8 nm から 10 nm 、炭素層間距離 d_{002} が 0.35 nm から 0.37 nm の範囲にあることが好ましい。本発明の熱処理物の物性を表すパラメータである真密度 ρ 、結晶子厚み L_c 、及び炭素層間距離 d_{002} が上記範囲をはずれると、高放電容量を保持したまま過放電に耐える二次電池とはなりにくい。

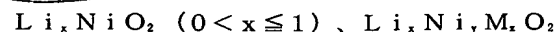
【0007】 該炭素質材料に必要なれば、リチウムイオンをドーブ・脱ドーブしうるコークス、低結晶性あるいは非晶質炭素により被覆されたグラファイトグラファイトを加えて用いることもできる。また必要とあれば、活物質粒子間の導電助剤として、グラファイト、カーボンブラック等を添加して用いることもできる。本発明の正極活物質であるリチウムイオンをドーブ・脱ドーブしうるリチウム金属複合酸化物は、リチウムを参照電極 (0 V) とした電位が 3 V 以上のものであればよい。例えば、リチウムコバルト酸化物：



$\text{Li}_x\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$ (ただし、M は Al、In、S n、Zr、Mn、Ti の中から選ばれた少なくとも 1 種の金属を表し、 x 、 y 、 z は各々 $0 < x \leq 1$ 、 $0.85 \leq y \leq 0.99$ 、 $0.002 \leq z \leq 0.15$ の数を表す。)



リチウムニッケル酸化物：



(ただし、M は、Mn、Fe、Ti、Co の中から選ばれた少なくとも 1 種の金属を表し、 x 、 y 、 z は、各々

$0 < x \leq 1$ 、 $0.85 \leq Y \leq 0.95$ 、 $0.05 \leq z \leq 0.15$ の数を表す。)などが挙げられる。

【0008】本発明のもう一つの正極活物質であるリチウムイオンをドーブ・脱ドーブしうるリチウムマンガ酸化物は、リチウムを参照極からの電位、即ち、金属リチウムの酸化還元電位を0Vと基準にした電位が少なくとも2.1Vから2.9Vの電位を有するものであればよい。例えば、 Li_xMnO_2 ($0 < x \leq 1$)、 $Li_xMn_2O_4$ ($0.5 \leq x < 2$)、 Li_xMnO_3 ($0 < x \leq 1$)、 $LiCo_xMn_{2-x}O_4$ ($0 < x \leq 0.2$)等がある。

【0009】本発明の負極と組み合わせる正極の量は、前記負極(A)100重量部に対して、リチウムイオンをドーブ・脱ドーブしうるリチウム金属複合酸化物

(B)270重量部から370重量部、リチウムマンガ酸化物(C)10から70重量部で用いられる。リチウムイオンをドーブ・脱ドーブしうるリチウム金属複合酸化物(B)が270重量部未満では、正極より放出され充電に用いられるリチウムイオンの量が少なくなり、高容量の電池とはならず、370重量部より多いと、負極側が過充電となり、金属Liの析出が起こり、電池特性が劣化する。また、リチウムマンガ酸化物(C)が10重量部より少ないと、過放電の耐性機能が発現せず、70重量部より多いと、急速充電性が損なわれ、電池容量を大きくすることができない。

【0010】本発明に用いられる非水系電解液の電解質としては、例えば、 $LiClO_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 CH_3SO_3Li 、 $(CF_3SO_2)_2NLi$ 等のリチウム塩のいずれか一種または2種以上を混合したものが使用できる。また、前記電解液の溶媒としては、例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、1,2ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、γ-ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピオニトリル、ギ酸メチル、ギ酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸ヘキシル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸ブチル、プロピオン酸ヘキシル、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリエチルヘキシル、リン酸トリオクチル、リン酸トリラウリル等のいずれか1種または2種以上を混合したものが使用出来る。

【0011】本発明に用いるセパレータとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンの微多孔膜の一種の単独膜あるいはそれらの一種または2種以上の貼り合わせ膜を使用できる。また、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、セルロース等の不織布も単独であるいは上記多孔膜と組み合わせて使用できる。

【0012】本発明のリチウムイオン二次電池を構成するに当たり、活物質粒子をバインダーを用いて集電体に接合し、セパレータを介してあるいは、Liイオン伝導性の固体電解質を介して正、負の電極とする。集電体、バインダー、セパレータ、固体電解質は特に限定されるものではないが、正極の集電体には、アルミニウム、ニッケル、ステンレススチールの金属箔、網状体、金属多孔体等の $1\mu m \sim 50\mu m$ の厚みのものが用いられる。

【0013】正極、負極をそれぞれ製造するに当たり、
①活物質粒子とバインダーを混合し、そのまま圧縮成形する。

②有機溶剤にバインダーと活物質粒子を分散した後、塗工乾燥し、更に必要あればプレスする。

③バインダーと活物質粒子とを水に分散した後、塗工、乾燥し、更に必要あればプレスする。これら①～③のいずれの方法でもよい。また、予め活物質粒子を混合したうえで、上記①～③の方法で製造しても良い。

【0014】本発明のリチウムイオン二次電池においては、外装材に、ステンレススチール、ニッケルめっきスチール、アルミニウム等の金属を用いて、その形状は円筒形、シート形、角形等の任意の形状にできる。本発明のリチウムイオン二次電池は、対リチウム電極電位、2.8Vまでリチウムイオンを吸蔵しうるかつ高放電電氣量を有するメソフェーズピッチ粒子の表面を含酸素有機物により被覆・処理された物の熱処理物を負極に用い、正極には電池放電時、正極にリチウムイオンが戻る際に、通常の電子機器の使用条件、すなわち、電極の電流密度に換算して $1 \sim 3 mA/cm^2$ の高率放電では、コバルトないしニッケル系のリチウム複合酸化物が主として働き、スイッチオフ後の電子回路に流れる微弱な漏れ電流による低率放電では、 $1 \sim 100 \mu A/cm^2$ の電流密度であり、リチウムマンガ酸化物にもドーブされ、正極の電位が下がり、銅の溶出電位以下のところで、上がってくる負極と同一の電位となり、電池電圧が0Vとなる。従って、電池電圧が0Vと過放電になっても、集電体の銅の溶出を防止することができ、充電すれば元の電池性能を示す。耐過放電性の優れた電池となる。

【0015】

【実施例】以下に、本発明の実施例を説明する。但し、以下に示す実施例は、本発明の技術思想を具現化するための例示であって、本発明のリチウムイオン二次電池は下記の形状、構造、部材に限定されるものではない。

【0016】

【実施例1】負極は、メソフェーズピッチ小球体表面にフェノール樹脂を被覆した後、熱処理された、不定形のカーボン粒子をバインダーを用いて銅箔に塗工し、プレス圧縮する。正極は、リチウムコバルト錫酸化物と $Li_{1.5}Mn_2O_4$ と $Li_{0.9}MnO_3$ のリチウムマンガ酸化物とアセチレンブラック、黒鉛微粉の導電助剤をバ

インダーでアルミニウム箔に塗工し、圧縮プレスする。

【0017】セパレータには、ポリエチレン微多孔膜を用いる。電解液は四フッ化ホウ酸リチウム (LiBF_4) の1モルをプロピレンカーボネート：エチレンカーボネート： γ -ブチロラクトンの容積比率25：25：50%の混合溶媒に溶解したものを用いる。これ等を用いて電極とセパレータをスパイラル状に捲回した後、扁平状にし、厚み8.6mm、幅34mm、長さ48mmのプリズムサイズのリチウムイオン二次電池を組み立てる。700mAで4.20Vまで充電を行い、350mAで2.7Vまで放電する。初回の放電容量は938mAhである。なお、負極活物質100重量部に対して正極のリチウムコバルト錫複合酸化物は310重量部、 $\text{Li}_{1.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$ は42重量部、 $\text{Li}_{0.9}\text{MnO}_3$ は5重量部にする。

【0018】

【比較例1】負極は、ピッチコークス粉末を実施例と同一のバインダーと共に銅箔に塗工し、プレス圧縮する。正極は、リチウムコバルト錫複合酸化物 ($\text{LiCo}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$) とアセチレンブラック、黒鉛微粉の導電

* 20

* 助剤をバインダーでアルミニウム箔に塗工し、圧縮プレスする。

【0019】700mAで4.20Vまで充電を行い、2.7Vまで放電する。初回の放電容量は、780mAhである。図1に実施例の電池、図2に比較例の電池のそれぞれ、初回の放電と過放電の際の参照リチウム電位に対する電圧を示す。

【0020】

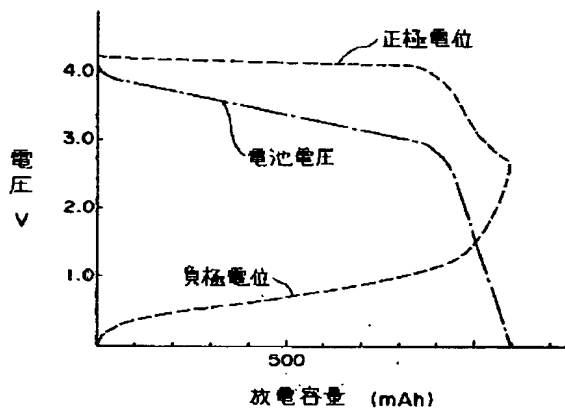
【発明の効果】本発明によれば、含酸素化合物により被覆処理されたメソフェーズピッチ小球体ないしメソフェーズピッチグリーンコークス粉末の熱処理物を含む負極、リチウムイオンをドーブ・脱ドーブしうるリチウム金属複合酸化物とリチウムマンガン酸化物からなる正極を用いることにより、耐過放電特性を改良した高エネルギー密度のリチウムイオン二次電池が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、実施例のリチウムイオン二次電池の放電特性を示すグラフである。

【図2】図2は、比較例の従来のリチウムイオン二次電池の放電特性を示すグラフである。

【図1】



【図2】

